

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000128690 A**

(43) Date of publication of application: **09.05.00**

(51) Int. Cl.

**C30B 29/06**  
**H01L 21/02**

(21) Application number: **10309161**

(22) Date of filing: **29.10.98**

(71) Applicant: **SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD**

(72) Inventor: **FUSEGAWA IZUMI**  
**SATO MASAKAZU**

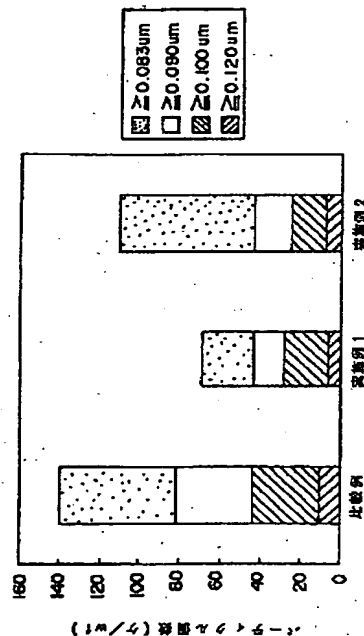
(54) **SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silicon wafer of a large diameter and high quality optimal in the production of ultra-high integrated elements by fixing the eye to particles caused by the crystals.

**SOLUTION:** The silicon wafer that is cut out of the silicon single crystal pulled up by the CZ method is mirror-polished to provide a silicon single crystal wafer that has  $\leq 120$  particles detected on the main surface with  $\leq 0.083 \mu\text{m}$  particle size and/or  $\leq 80$  particles with  $\leq 0.090 \mu\text{m}$  and has a diameter of  $\geq 300$  mm, when it is washed with ammonia washing solution.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128690

(P2000-128690A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 3 0 B 29/06

C 3 0 B 29/06

A 4 G 0 7 7

H 0 1 L 21/02

H 0 1 L 21/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-309161

(22) 出願日

平成10年10月29日 (1998.10.29)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 布施川 泉

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150番地 信越半導体株式会社白河工場内

(72) 発明者 佐藤 正和

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150番地 信越半導体株式会社白河工場内

(74) 代理人 100083024

弁理士 高橋 昌久 (外1名)

Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF00 EB01 EB03

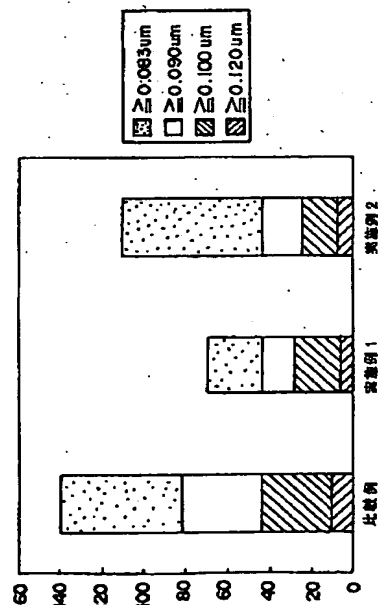
EG01 EH09 FJ01 HA12

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウエーハ

(57) 【要約】

【課題】 結晶起因のパーティクルに着眼して、超高集積素子を製造する際に最適な高品質の大直径シリコンウエーハを得る事を目的とする

【解決手段】 本発明は、CZ法により引き上げられたシリコン単結晶より切り出したシリコンウエーハを鏡面加工し、アンモニア系の洗浄液で洗浄した際、主表面上に検出される0.083 $\mu$ m以上のパーティクルが120個以下、及び/又は0.090 $\mu$ m以上のパーティクルが80個未満である、直径が300mm以上のシリコン単結晶ウエーハの提案する。



(14/4) 図面

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径が300mm以上のシリコン単結晶ウエーハにおいて、

一つの鏡面状の平坦表面に検出されるパーティクル数として、大きさが0.083 $\mu$ m以上のパーティクル数が120個以下に設定したことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項2】 前記大きさが0.083 $\mu$ m以上のパーティクルの数が120個以下且つ大きさが0.090 $\mu$ m以上のパーティクルの数が80個未満であることを特徴とする請求項1記載のシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項3】 前記シリコン単結晶ウエーハが、比抵抗を0.1 $\Omega \cdot$ cm以上に調整されたウエーハであることを特徴とする請求項1若しくは2記載のシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項4】 前記シリコン単結晶ウエーハが、ボロン等のドーピング剤の添加により比抵抗を0.01 $\Omega \cdot$ cm以上に調整されたウエーハであることを特徴とする請求項1若しくは2記載のシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項5】 CZ法により製造された直径が300mm以上のシリコン単結晶ウエーハにおいて、定径部の成長速度を0.4mm/分以下に設定して引き上げたシリコン単結晶より、直径が300mm以上の鏡面シリコン単結晶ウエーハを得、その後アンモニア系洗浄を行なって、一つの鏡面状の平坦表面上に検出されるパーティクルの数として、大きさが0.083 $\mu$ m以上のパーティクルが120個以下にしたことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チョクラルスキー法(Czochralski method)による引き上げ装置の石英ルツボ内に収納したシリコンメルトからシリコン単結晶を引き上げる、いわゆるCZ法により製造された半導体デバイス用シリコン単結晶ウエーハであり、より詳しくは超高集積素子を製造する際に最適な高品質の大直径シリコンウエーハに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、高集積、微細化する半導体素子に用いられるシリコン単結晶より加工されたシリコン単結晶基板は結晶の大直径化に有利なチョクラルスキー(CZ)法により製造される。とりわけ、DRAMの集積度は、3年毎に4倍に、チップサイズは1.5倍に各々増大する。したがってウエーハ1枚当たりのチップ収量の減少を回避し、チップコストを低減するには半導体素子のデザインルールの微細化に加えてウエーハの大直径化が必要となる。これらのチップサイズの大型化への対応として直径300mmの大直径シリコン単結晶(NIKKEI MICRODEVICES 1992年11月号)の製造が求められており、同時にウエーハ表面平坦度、表面粗さの向上、

表面上の重金属不純物及び表面上の微小欠陥や異物の低減が求められている。ウエーハ表面上の微小欠陥と異物は、両者の和として光学的に検出されるが、これをパーティクルとして把握し、極めて重要な品質設計要素と考えられている。すなわち、半導体素子のデザインルールが0.18 $\mu$ mのデバイス用の直径300mmウエーハでは光学的に検出される0.09 $\mu$ m以上のパーティクルを100個以下にすることが要求されている。また、半導体素子はいくつもの工程を経て製造されるので工程管理としてウエーハ上に付着するパーティクルや重金属不純物のモニターが必要である。これらのプロセスモニターとして極めてパーティクルレベルの低いシリコン単結晶が必要となる。

【0003】このような必要性から生じるパーティクルレベルの低減には、シリコン単結晶の製造中の熱履歴により形成される微小欠陥すなわち結晶起因パーティクルの低減が重要な課題である。その他、シリコン単結晶から切出したシリコンウエーハを鏡面加工し、次いでアンモニア系洗浄を行なった際若しくはその後の後工程においてエッチビットが発生するが、これは光学的にはパーティクルとして検出されデバイス工程への影響もいわゆるパーティクルとして問題となる。これは結晶引き上げの熱的条件などが起因することからCrystal Originated Particle(COP)と呼ばれる。(Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)L1947-L1949)

【0004】さらに、ウエーハ表面の鏡面加工(polishing)工程における加工起因の微小欠陥やその後の工程であるウエーハ洗浄においても微小な異物や不純物を防止することもあわせて行なわれている。しかし、従来の技術では大きさが0.09 $\mu$ m以上のパーティクルを100個以下に低減することができなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】さて前記した如き市場の要求するシリコンウエーハの品質要素が関係する主要な工程は、大直径化においては結晶引き上げ工程、平坦度においてはスライス、ラッピング、ポリッシング工程、表面の粗さにおいてはエッチング、ポリッシング工程、パーティクル問題を含む表面の欠陥においては結晶引き上げ、スライス、ラッピング、ポリッシング、洗浄工程、表面の汚染特に重金属による汚染においては結晶引き上げ、スライス、ラッピング、ポリッシング、洗浄工程があり、多岐にわたる。

【0006】一方、本発明の課題である表面上のパーティクルの問題には、その発生原因に結晶起因、加工起因(洗浄工程も含む)があることは前記にも若干触れたが、後者すなわち加工起因パーティクルの低減は極めて重要であり、これについての改善も当然のこととして検討されているが、パーティクルの低減にはその原素材である単結晶中の欠陥を大幅に低減させることが基本的に重要であり、これが達成されなければ、後の工程が如何

に改善されても、目的を達することができない。この意味で、結晶起因のパーティクルについてはいまだに突破口を見出すことのできるような手段が見出されておらず、解決の糸口が掴めていない。

【0007】本発明の技術的課題は、主として、この結晶起因のパーティクルに着眼して、超高集積素子を製造する際に最適な高品質の大直径シリコンウエーハを得る事を目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、CZ法により引き上げられたシリコン単結晶より切り出したシリコンウエーハを鏡面加工し、アンモニア系の洗浄液で洗浄した際、主表面上に検出される $0.083\mu\text{m}$ 以上のパーティクルが120個以下、及び/又は $0.090\mu\text{m}$ 以上のパーティクルが80個未満である、直径が $300\text{mm}$ 以上のシリコン単結晶ウエーハの提案を要旨とする。

【0009】上述したように、ウエーハ表面上のパーティクルの限界値は後工程の素子の設計に係わる品質仕様より導かれるものであって、デザインルール（デバイス製造上の回路パターン描画線幅） $0.18\mu\text{m}$ では、そのサイズが $0.090\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの密度が100個/ウエーハ以下であることが要求される。実質的には個々のデバイスによって異なるが、例えば、 $0.18\mu\text{m}$ デザインルールのDRAMでは $300\text{nm}$ φウエーハ1枚から約400個のICチップが製造され、かつICチップの所望の歩留りを確保するためには、 $0.090\mu\text{m}$ 以上のパーティクルは1チップ当たり0.2~0.3個以下が求められ、このパーティクルが大幅に低減することによって、歩留まりの著しい向上が期待される。

【0010】前記のように、パーティクル発生要因には二つ存在するため、本発明の主たる課題である結晶起因のパーティクルの改善効果を明らかにするためには、他の要因とは独立に観察する必要がある。最も望ましい方法は、要因ごとに分別検出してそれぞれの数値を独立に得ることであるが、これは現状の技術では不可能である。

【0011】そこで、本発明においては加工起因パーティクルの数値が一定化するように、現状、大口径結晶に於いて実用域に達した標準的方法を定めておき、常に標準的方法で加工し、一定の加工起因パーティクルが存在するウエーハにおいて、それに結晶起因のパーティクルが加算された、検出可能な全パーティクル数で結晶起因のパーティクルを論じることが可能とした。

【0012】現状の半導体ウエーハの製造方法は、チョクラルスキー法単結晶引き上げ装置により引き上げられた単結晶インゴットをスライスして薄い円盤状のウエーハを得るスライス工程と、スライスしたウエーハの欠け割れを防止するためにウエーハ外周エッジ部を面取りする面取り工程と面取りしたウエーハの主表面を平坦化す

るラッピング工程と、面取り及びラッピングにより残留する加工変質層を除去する湿式エッチング工程とエッチングしたウエーハを主面及び面取り部を鏡面研磨する鏡面研磨工程と、研磨したウエーハに残留する研磨剤や異物を除去し清浄度を向上させる洗浄工程とからなっている。これら工程において、大口径・高品質ウエーハの要求に答えるために、平坦度、表面粗さ、パーティクルなどの品質項目において、各種開発がなされた。例えば、スライス工程でのうねり減少方法として特願平6-227291号及び特開平9-248758号、大口径ウエーハの平坦度、生産性向上方法として特開平9-26314号に開示されている。

【0013】そこで本発明では加工工程における標準的方法として、これら最近の開発成果を効果的に組合せた安定した製法を採用し、高品質仕様ウエーハの実用に耐えうるウエーハを基準とした。

【0014】更に本発明において、最終工程である洗浄工程では、酸性薬液、アルカリ性薬液、及びオゾン水、電解イオン水、水素水などいわゆる機能水によるものが考えられるが、いずれを採用するにせよ、本発明では特にアンモニア洗浄を行なうのが有機物系の異物を含め最もパーティクルを低減する方法であることを見出しているため、必ずアンモニア洗浄を併用または単独で用いることとする。

【0015】結晶起因のパーティクル発生の原因工程である結晶引き上げ工程では、現在汎用されている $200\text{mm}$ のウエーハ用の結晶成長においても、チョクラルスキー法におけるホットゾーンの構造、関連するメルト及びロッドの温度勾配と結晶品質との関係、メルトの対流抑制と結晶品質の関係、ルツボの材質と結晶品質の関係、結晶及びルツボの回転数の及ぼす影響など究明され高度なレベルに達している。更に結晶口径が大きくなっても、基本的には現状技術の延長線上にある技術が開発されているが、ディメンションが大型になるだけに、加えて伝熱工学上の問題、材質上の問題、更には高重量の結晶を支える方策の問題などが開発・改善の対象となっている。

【0016】後述するように、本発明における比較例においては、今までに開発された従来の方法によって実施したが、その従来の結果は必ずしも目的とする結果を得るに至らなかった。このため、特に $300\text{nm}$ φのウエーハの製造条件を種々検討することによって、目的とするパーティクルの低減された大口径ウエーハを得る事が出来た。

【0017】さらに本発明が目的とするウエーハ表面上のパーティクルを低減するには、既に述べた通り、結晶の成長条件（引き上げ条件やメルトの温度や対流条件）、炉の構造、ガス相におけるガス流れの条件等、単結晶の温度とその温度分布に関係する因子のみならず、結晶の冷却過程における温度履歴や、その後の製品ウエ

ーハに至るまでの間における熱処理等において適切な条件を選択すれば低減が可能であり、300nm $\phi$ 以上のウェーハにもこれらの方法を適用することができる。

【0018】かかる見地より本発明では、主としてチョクラスキー引き上げ条件の改善によって、特に口径が300mm以上のシリコン単結晶を0.4mm/min以下の低速度で引き上げることにより、結晶起因パーティクル数を極限まで低減した。従って、本発明は現状レベルの加工起因パーティクルのコントロール技術及びアンモニア洗浄工程と組み合わせて、総パーティクル数の最も少ない実現可能な大口径ウェーハを提供可能としたものである。

【0019】さらに本発明者等の知見では、単結晶引き上げ時において、非金属元素、例えばB、C、N等をシリコン中に意識的に添加することを併用し、シリコン単結晶中の結晶欠陥の生成機構を制御し、結果としてその数を低減させることができることが明らかとなりつつあり、かかる技術もパーティクル低減に効果的である。

【0020】即ち、結晶引き上げ工程でのボロン、窒素、若しくはカーボン等のドーピング剤の添加濃度が同一結晶引き上げ条件でも、結晶起因パーティクルの数に影響することを見出している。例えば、ドーパントとしてのボロン濃度が高く結晶の比抵抗が低いものでは、同一引き上げ条件でも結晶起因パーティクル数が少ない。従って、高ドーピング剤濃度品、例えば、P $\cdot$ 品（比抵抗0.01~0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）では本発明の条件をクリアする域に達する。

【0021】

【作用】シリコン単結晶の製造は熔融シリコンメルトから単結晶を育成するので、高温側はシリコンの融点である1420 $^{\circ}\text{C}$ であり、単結晶の育成終了時には室温まで冷却される。即ち、幅広い熱履歴を受けることになる。ここで、シリコン単結晶が高温の状態では空孔子や格子間シリコン原子が熱平衡状態で存在する。シリコン単結晶成長工程、言換えれば冷却工程においては、単結晶の温度が低下するので、過剰となった空孔子や格子間シリコン原子が、対消滅や凝集した結果、結晶起因のパーティクルを形成すると考えられる。従って、シリコン単結晶の成長速度を低めることにより熱履歴が長くなるので、空孔子や格子間シリコン原子の対消滅を促すので、結晶起因のパーティクルの核となる欠陥を低減することができる。また、この空孔子や格子間シリコン原子の対消滅や凝集に対し、シリコン中の不純物元素が関係し、ある種の元素の添加と結晶の熱履歴や後の熱処理の条件を適宜組合せて、結晶起因のパーティクルを低減させることもできる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の好適な実施形態を例示的に詳しく説明する。但しこの実施形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、そ

の相対的配置等は特に特定の記載がないかぎり、この発明の範囲をそれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。

【0023】「加工標準工程」比較条件を統一するための、加工標準工程の実施例として次に示す方法で引き上げ工程以降のウェーハ加工を行なった。

(1) スライス工程…マルチワイヤーソーによる切断方法であって、全長25cmのシリコン単結晶ブロックを15時間かけて切断し、厚み約1mmのシリコンウェーハを切り出した。

(2) 面取り工程…エッジラインダーにより2回転研削し、エッジをフルラウンド形状に研削した。

(3) ラップ工程…ラッパーによりラップ代150 $\mu\text{m}$ 研磨し、スライス工程で発生したウェーハ表面の凹凸を平坦化した。

(4) エッチ工程…アルカリ系（苛性ソーダ）のエッチャントにより20 $\mu\text{m}$ エッチングを行ない、ラッピングによりウェーハ表面に入った歪み層を除去した。

(5) ポリッシュ工程…DSP（Duble Side Polishinq）法により、ウェーハの両面で25 $\mu\text{m}$ 研磨し、ウェーハの両面を鏡面に仕上げた。

(6) 洗浄工程…アンモニア系洗浄による方法であって、Semiconductor International, April, 1984 p.94に記載の所謂SC-1洗浄で、78 $^{\circ}\text{C}$ 、90秒実施し、赤外線加熱により高洗浄度のままウェーハを乾燥させた。後実施例の加工は本標準法で実施し、それぞれのパーティクル数を比較している。

【0024】「単結晶製造手順」図1は本発明の単結晶製造装置を示した概略図である。図中1はステンレス製の引き上げチャンバ、2は超伝導のマグネットコイルで、石英ルツボ7設置部分のチャンバ外周を圍繞して設置され、該石英ルツボ7内の熔融ポリシリコンに水平磁場を印加する。3はチャンバ1内に導入するアルゴンガスの導入調整弁、4はチャンバ1内より排出するアルゴンガスの排出調整弁である。また5は石英ルツボ周囲を圍繞する抵抗加熱ヒータであり、6は保温のためのヒートシールドである。

【0025】「実施例1」かかる構成において、直径71cmの石英ルツボ7にポリシリコンを210kgチャージし、抵抗加熱ヒータ5により該ポリシリコンを溶融し、10 $\Omega \cdot \text{cm}$ に比抵抗を調整するためにボロンを添加した。その後後面方位<100>の種結晶8aを溶融されたシリコンメルト表面に浸漬し結晶回転速度を8rpm、石英ルツボ7の回転速度は種結晶とは逆方向に1rpmで回転させ、所定の面方位を有する直径300mmのシリコン単結晶8を育成した。この時にシリコン単結晶8の定径部の成長速度を0.4mm/分~0.35mm/分とした。

【0026】製造したシリコン単結晶より厚さ約1mmのシリコンウェーハを、前記【0017】段落に示す

「加工標準工程」に基づいてワイヤソーにより切り出し、ラップエッチング、鏡面加工した後鏡面加工時に付着した異物や有機物を取り除くためにアンモニア系洗浄(SC-1 SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL April 1984 p. 94)を行ない、光学式のパーティクルカウンターで① $\geq 0.083\mu\text{m}$ ② $\geq 0.090\mu\text{m}$ ③ $\geq 0.100\mu\text{m}$ ④ $\geq 0.120\mu\text{m}$ の4サイズのパーティクルを測定した。

【0027】図2には、本発明による実施例1としてパーティクル測定結果を示している。0.090 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルサイズで43個、0.083 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルサイズでは70個と極めて低パーティクルの直径300mmのシリコン単結晶ウェーハが得られた。

【0028】実施例2として、図2中に定径部の成長速度が0.45~0.55mm/分のものを、又実施例2として同一の成長速度でボロン濃度を比抵抗が0.01~0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$ となるよう高濃度に添加したP<sup>+</sup>ウェーハの結果を示した。かかる実施例2においても、0.090 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルサイズで43個、0.083 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルサイズにおいても110個と目標品質の120個以下であり、低パーティクル数の直径300mmのシリコン単結晶ウェーハが得られた。従って、本実施例1又は2により目標品質を達成する低パーティクル数の直径300mmのシリコン単結晶ウェーハが得られたことが理解できる。

【0029】一方、比較例としての従来技術による300mmシリコン単結晶では、0.083 $\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクルが140個前後と120個を大幅に超えており、又パーティクルサイズが0.090 $\mu\text{m}$ 以上で\*30

\*も80個を超えており目標品質を達成することが出来ない。

【0030】「比較例2」実施例1において、洗浄前のウェーハを抜き出し、リンス液Xとしてオゾン水で洗浄して得られたウェーハのパーティクル数を測定したところ、300mm径のサンプルでは大きさ0.090 $\mu\text{m}$ 以上パーティクル数が90個、大きさ0.083 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数が130個で、本発明の範囲を超えており目標品質を達成することが出来ない。

10 【0031】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明のシリコン単結晶ウェーハを用いることにより、半導体素子工程での収率が向上し、半導体素子作成上際ね手重要な品質特性である酸化膜耐圧特性(TZDB: Time Zero Dielectric Breakdown)を評価した場合優れた特性を示す。また、半導体製造素子製造装置のパーティクルレベルの管理用として用いるにもっとも適したプロセスモニター用シリコン単結晶ウェーハとなる。

【図面の簡単な説明】

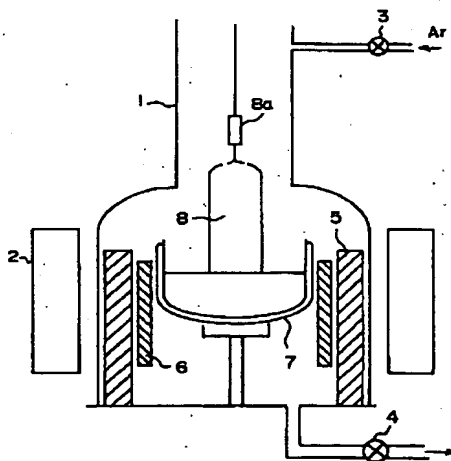
20 【図1】 本発明の単結晶製造装置を示した概略図である。

【図2】 図2には本発明の実施例1、2と比較技術のパーティクル測定結果を示したグラフ図である。

【符号の説明】

- 1 引き上げチャンバ
- 2 超伝導マグネットコイル
- 5 抵抗加熱ヒータ
- 6 ヒートシールド
- 7 石英ルツボ

【図1】



【図2】

